

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-057412

(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl.

C23C 14/08
C23C 14/34
H01B 3/00
H01B 3/12

(21)Application number : 04-281156

(71)Applicant : ANELVA CORP
NEC CORP

(22)Date of filing : 28.09.1992

(72)Inventor : HIRATA KAZUO
HASE TAKU
SAKUMA TOSHIYUKI
MIYASAKA YOICHI

(30)Priority

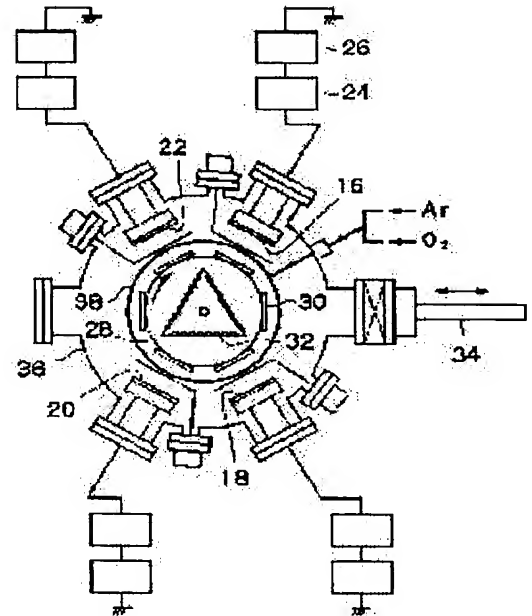
Priority number : 04102357 Priority date : 30.03.1992 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF PZT THIN FILM AND SPUTTERING DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the PZT thin film having a prescribed compsn. and crystal structure by supplying incident lead on substrates in an excessive amt. in such a manner that the films attain prescribed stoichiometric compsn. ratios at a high substrate temp. by using targets of prescribed combinations.

CONSTITUTION: The films are deposited on the substrates 30 while a substrate holder 28 is rotated at 30rpm speed by supplying 300W electric power to 3 pieces of the PZT targets 16, 18, 20 and 0 to 45W electric power to one piece of the PbO target 22. The thin films of the single phase of perovskite are obtd. when the incident atomic flux ratio of the lead on the substrates is controlled in such a manner that the Pb/(Zr+Ti) ratio in the film attains ≥ 1 at 700° C substrate temp.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57412

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/08	9271-4K		
	14/34	9046-4K		
H 0 1 B	3/00	F 9059-5G		
	3/12	3 0 1 9059-5G		

審査請求 有 請求項の数14(全 13 頁)

(21)出願番号	特願平4-281156	(71)出願人	000227294 日電アネルバ株式会社 東京都府中市四谷5丁目8番1号
(22)出願日	平成4年(1992)9月28日	(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(31)優先権主張番号	特願平4-102357	(72)発明者	平田 和男 東京都府中市四谷5丁目8番1号 日電ア ネルバ株式会社内
(32)優先日	平4(1992)3月30日	(72)発明者	長谷 卓 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 鈴木 利之

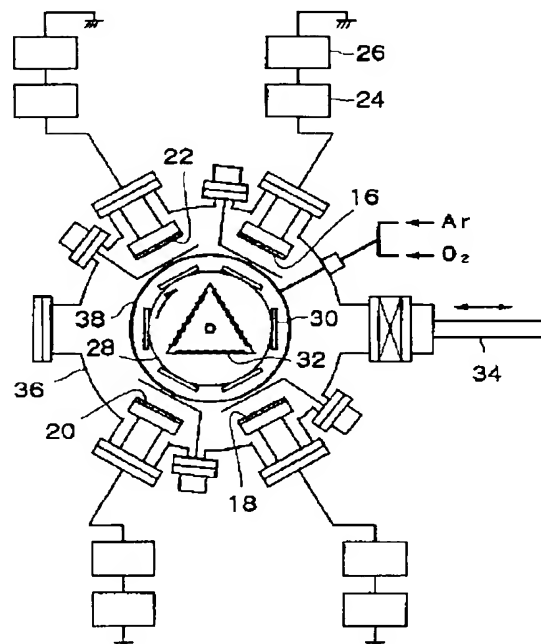
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 P Z T薄膜の作製方法及びスパッタリング装置

(57)【要約】

【目的】 所定の組み合わせのターゲットを用いることによって、高基板温度で膜が化学量論組成比になるように、基板に入射する鉛の量を過剰に供給して、所定の組成と結晶構造のP Z T薄膜を得る。

【構成】 3個のP Z Tターゲット16、18、20に300Wの電力を投入し、1個のP b Oターゲット22に0~450Wの電力を投入して、基板ホルダー28を30rpmの速度で回転させながら、基板30上に膜を堆積させた。基板温度が700℃以上で、膜中でのP b / (Z r + T i) 比が1以上になるように鉛の基板入射原子束比を制御したときに、ペロブスカイト単相の薄膜が得られた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のターゲットをスパッタリングすることによって基板上にPZT薄膜を作製する方法において、次の特徴を備える方法。

(イ) 3個以上のターゲットを用いる。

(ロ) 各ターゲットは、鉛とチタンとジルコニウムの3元素のうちの少なくとも一つの酸化物である。

(ハ) 少なくとも一つのターゲットは他のターゲットとは組成が異なる。

(ニ) 薄膜の作製中は、基板を加熱しながら、基板が各ターゲットに順に対向するように基板を移動させる。

【請求項2】 鉛の酸化物のターゲットと、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物のターゲット、とを用い、前者のターゲットの個数が後者のターゲットの個数より少ないことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 鉛の酸化物のターゲットを1個と、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物のターゲットを3個用いることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 鉛の酸化物のターゲットと、ジルコニウムの酸化物のターゲット及び鉛とジルコニウムの酸化物のターゲットのうちの少なくとも一種類と、チタンの酸化物のターゲット及び鉛とチタンの酸化物のターゲットのうちの少なくとも一種類、とを用い、鉛の酸化物のターゲットの個数が他のターゲットの個数の総和より少ないことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 鉛の酸化物のターゲットと、ジルコニウムの酸化物のターゲット及び鉛とジルコニウムの酸化物のターゲットのうちの少なくとも一種類と、チタンの酸化物のターゲット及び鉛とチタンの酸化物のターゲットのうちの少なくとも一種類と、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物のターゲット、とを用い、鉛の酸化物のターゲットの個数が他のターゲットの個数の総和より少ないことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 各ターゲットに印加する電力を制御することによって、ジルコニウムとチタンの和で規格化した鉛の基板入射原子束比を制御することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 チタンとジルコニウムの和で規格化した鉛の基板入射原子束比が1.5～10の範囲であることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】 基板温度が450～800℃の範囲内で、スパッタリングガスの圧力が0.1～40Paの範囲内であることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項9】 チタンとジルコニウムの和で規格化した鉛の基板入射原子束比を制御することにより、パイロクロア単相、パイロクロア相とペロプスカイト相の混相、及びペロプスカイト単相のいずれかのPZT薄膜を作製することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項10】 加熱源からの放射熱で基板を加熱することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項11】 基板よりも放射熱を吸収しやすくして基板よりも熱伝導率の大きい膜を基板の表面または裏面に形成することを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項12】 基板と加熱源との間に、加熱源からの光が透過可能な汚染防止シールドを配置することを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項13】 基板上にPZT薄膜を作製するためのスパッタリング装置において、次の構成を備えるスパッタリング装置。

(イ) 鉛とチタンとジルコニウムの3元素のうちの少なくとも一つの酸化物からなる3個以上のターゲット。

(ロ) 各ターゲットに印加する電力を独立に制御できるようにした電源装置。

(ハ) 基板を加熱しながら、基板が各ターゲットに順に対向するように基板を移動させることのできる基板回転加熱機構。

【請求項14】 前記基板回転加熱機構に、着脱可能な基板取付板を設け、この基板取付板に、加熱源からの光が透過可能な汚染防止シールドを着脱可能に取り付けたことを特徴とする請求項13記載のスパッタリング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、スパッタリングにより基板上にPZT薄膜を作製する方法及びそのためのスパッタリング装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 多元系酸化物強誘電体的一种であるPb(Zr, Ti)O₃ (以下、PZTと呼ぶ。)は、高い誘電率と、大きな圧電効果、焦電効果、及び電気光学効果等の特徴を持ち、バルクセラミックスとしては既に多くのデバイスが実用化されている。

【0003】 一方、PZTの薄膜化技術も、半導体メモリへの応用を目指して活発に研究されている。PZT薄膜の半導体メモリへの応用としては、DRAM向けキャパシタ材料や不揮発性RAM向け材料として有望視されている。

【0004】 DRAM向けキャパシタ材料としては、PZTが高い誘電率を有することにより、従来のキャパシタ材料に比べて、同一面積、同一膜厚で大きなキャパシタ容量を得ることができる。PZTのバルク材料の誘電率は1000以上であり、現在用いられているSiO₂の誘電率($\epsilon = 3.8$)よりも非常に大きい。高い誘電率を有する膜を使用できれば、デバイスの面積を大幅に縮小できる可能性がある。このことは、特に、次世代デバイス(例えば64Mビット～1GビットのDRAM)製造のために必要な高密度化及び高集積化技術と関連して非常に重要である。

【0005】 一方、不揮発性RAM向け材料としては、PZTが自発分極を有し、かつこの自発分極が外部電界

によって反転可能なヒステリシス特性を持つこと、つまり、外部電圧 $E=0$ の正、反転残分極を利用して、不揮発性 RAM としての応用が考えられている。

【0006】この PZT の薄膜化技術としては、スパッタリング法、CVD 法、レーザーアブレーション法等が報告されている。これらの成膜方法のうち、量産化の観点から検討すると、スパッタリング法が簡易的で有望である。しかし、シングルターゲットスパッタリング法では次のような欠点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来のシングルターゲットスパッタリング法は、京セラの岡村等が報告しており、これは、Pb と Zr と Ti の金属からなる複合シングルターゲットを用いた成膜法である (Japanese Journal of Applied Physics, Vol.30 (5), 1991, p1034)。この方法によれば、1 個のターゲットを 3 種類の金属のモザイク模様によって構成して、各金属の面積を変えることにより膜組成を自由に制御しようとしている。

【0008】しかし、上述の複合シングルターゲットを使う方法は、膜組成の制御性の限界として次の問題点があげられる。

(1) 金属破片をターゲット上に載せているだけなので、金属の水冷効果が悪い。したがって、スパッタリング中にターゲットの温度が上昇し、高電力を投入すると、融点の低い鉛は、スパッタリング現象だけでなく熱蒸発の現象も伴い、制御性及び再現性が悪くなる。

(2) 鉛に関する同様な現象は、高基板温度時にも起こる。PZT 薄膜を as-grown 状態でペロブスカイト相の単相に成長させるためには、550℃以上の基板温度が必要である。したがって、鉛の熱蒸発の現象は無視できない。

(3) 金属破片の面積を調整することによって膜組成を制御しているので、ターゲットの使用時間の経過につれて、得られる膜組成が次第に変化する。

(4) プロセス条件により膜中の鉛の量が増えるため再現性に問題がある。例えば、高基板温度 (600℃以上) で鉛は減少するし、またスパッタリングガス圧を上げると鉛は増加する。このため、PZT のペロブスカイト相の単相を再現性よく得ることが難しい。

(5) 酸素ガスを用いたリアクティブスパッタリングにより金属ターゲット表面が酸化する。表面の酸化の程度はスパッタリング条件によって変化し、それが膜作製速度に影響を与えることは、リアクティブスパッタリングにおけるヒステリシス現象としてよく知られている。ヒステリシス現象が生じると膜の再現性が悪い。

【0009】一方で、従来のシングルターゲットスパッタリング法の第2の方法としては、日立の鳥居等が報告しており、これは、酸化物の焼結体からなるシングルターゲット (ターゲットの組成は Pb (Zr0.5Ti0.5) O3+15% PbO である。) を利用する方法がある (E

xtended Abstracts of the 1991 International Conference on State Devices and Materials, Yokohama, 1991, p195)。

【0010】この方法によれば、焼結体ターゲットを用いているのでターゲットの組成は精密に決められる。しかも、ターゲットを効率よく水冷できるので、投入電力や基板加熱による上述した熱蒸発の問題やこれによる基板への付着の問題は除去される。この論文では、低温 (200℃) で膜を作製し、その後、高温で熱処理することによって PZT 薄膜のペロブスカイト構造を得ている。しかし、この方法では次のような欠点がある。

(6) 焼結体ターゲットなので、ターゲット組成が固定される。

(7) 高基板温度での膜中の Pb の欠乏が極端なため、膜組成の精密制御ができない。また、as-grown 膜はペロブスカイト相とパイロクロア相との混相になり、単相のペロブスカイト相が得られない。このように、所定の結晶構造を人工的に制御して膜を作製することができない。

(8) PZT 薄膜を堆積後、大気中で熱処理すると、膜中の Pb が再蒸発し易く、膜組成の人工的な制御が難しい。

【0011】このように、シングルターゲットスパッタリング法では、ターゲットの形状、ターゲットのランニング時間、プロセス条件などに膜組成が依存し、膜の再現性、制御性、膜質が悪くなる恐れがある。また、所定の結晶構造の膜を人工的に制御して作製することができない。

【0012】また、阿部等は、1 個の PbO ターゲットと 1 個の PZT ターゲットを用いた第3の方法について述べている (Japanese Journal of Applied Physics vol.30, 1991, p2152 ~ 2154)。

【0013】この方法によれば、PbO ターゲットと PZT ターゲットとに投入する高周波電力を制御することにより膜中の Pb 量を制御することができ、また、基板温度 500℃ のとき、ある条件ではペロブスカイト構造の膜が形成できたと報告している。しかし、実験結果から、同方法では次のような欠点がある。

(9) PbO ターゲットのスパッタレートは PZT ターゲットのスパッタレートに比べて非常に高い。発明者の実験では、同一条件でスパッタリングすると、PbO ターゲットのスパッタレートは PZT ターゲットのスパッタレートの約 10 倍である。また、PbO ターゲットへの投入電力が 100W 以下では、投入電力とスパッタレートとの関係は非線形な関係にある。

【0014】したがって、PZT と PbO 各 1 個のターゲット構成では、PbO ターゲットに投入する電力を比較的小さくする必要があつて、それゆえに膜組成の精密制御が困難である。また、PZT ターゲットの投入電力を非常に大きくすることによって、PbO ターゲットに

投入する電力もある程度大きくすることが考えられるが、実用的にはPZTターゲットの破損を生じる可能性がある。PZTターゲットへの最大投入電力による制約がある。総合的にみて、この第3の方法では、実用的な膜形成レートで高精度に膜中のPbの組成制御をするのは困難である。

【0015】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、所定の組み合わせのターゲットを用いることによって、高基板温度で膜が化学量論組成比になるように、基板に入射する鉛の量を過剰に供給し、所定の組成と結晶構造のPZT薄膜を作製する技術を提供することにある。特に、本発明は、ICのメモリキャパシタに有用な、単相のパイロクロア相、パイロクロア相とペロブスカイト相の混相、単相のペロブスカイト相のいずれかのPZT薄膜を再現性良く、かつ、精度良く作製できる方法とそのための装置を提供するものである。

【0016】

【課題を解決するための手段及び作用】第1の発明は、複数のターゲットをスパッタリングすることによって基板上にPZT薄膜を作製する方法において、次の特徴を備えている。

(イ) 3個以上のターゲットを用いる。

(ロ) 各ターゲットは、鉛とチタンとジルコニウムの3元素のうちの少なくとも一つの酸化物である。

(ハ) 少なくとも一つのターゲットは他のターゲットとは組成が異なる。

(ニ) 薄膜の作製中は、基板を加熱しながら、基板が各ターゲットに順に対向するように基板を移動させる。

【0017】本発明においてPZTとは、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ を意味する。このPZTの結晶構造は、ペロブスカイト単相、パイロクロア単相、あるいはこれらの混合相であり、結晶状態における組成比（化学量論比）は、 $Pb : (Zr + Ti) : O = 1 : 1 : 3$ である。ZrとTiの比率は任意の値をとることができるが、ICのキャパシタとして使うことを考えると、誘電率が最も大きくなるような比率を選択するのが好ましい。バルクのPZTでは $Zr : Ti = 0.5 : 0.5$ のときに誘電率が最大になるというデータもあるが、薄膜のPZTでは、これ以外の比率で誘電率が最大となる場合も有り得る。

【0018】本発明で作製したPZT薄膜を評価するには、いろいろな方法が考えられる。薄膜全体の平均的な組成比を測定するには、エネルギー分散型のX線マイクロアナライザ（EDX）を利用することができる。この測定によれば厚さ方向の平均的な膜組成を検出することができる。本発明で作製したPZT薄膜をこのEDXで測定すると、一般的に上述の化学量論比とは正確には一致しない。だからと言って、所定の結晶構造のPZTが形成されていないと結論づけることはできない。作製し

た薄膜の評価方法としてはEDXのほかに、X線回折測定を利用することができる。このX線回折測定によれば、特徴的な回折ピークを検出することによって、結晶構造を同定することができる。本発明で作製したPZT薄膜についてX線回折測定を行うと、上述のEDX測定結果では所定の化学量論比からずれているような薄膜に対しても、例えばペロブスカイト相のPZT薄膜に特有な回折ピークが得られている。このことは、作製された薄膜としては、所定の化学量論比である結晶構造のPZT以外に、所定の結晶構造になっていない部分も存在していることを意味している。そこで、PZT薄膜の表面をオージェ電子分光で測定すると、薄膜の表面では、EDX測定で得られた組成比以上にPbが過剰となっている、などの情報が得られた。同様に、薄膜内部においても、多結晶状態の結晶界面でPbが過剰になっている可能性もある。結局、本発明は、結晶構造（ペロブスカイト単相、パイロクロア単相、ペロブスカイト相とパイロクロア相との混相のいずれか）のPZT薄膜を作製することを目的としているが、薄膜全体がこのような結晶構造だけから成り立っている場合に限らずに、薄膜の表面や多結晶状態の結晶界面などに所定の結晶構造以外の部分が含まれているようなPZT薄膜も、本発明の対象となる。

【0019】本発明で使用するターゲットは、鉛とチタンとジルコニウムの3元素のうちの少なくとも一つの酸化物である。したがって、使用できるターゲットの種類としては、上述の3元素のいずれか一つの酸化物か、上述の3元素のいずれか二つの酸化物か、上述の3元素すべての酸化物かのいずれかである。

【0020】本発明では各ターゲットはそれぞれ一体化できるので、各ターゲットを完全に裏板にボンディングできる。これにより、ターゲットは効率的に水冷され、ターゲットに大電力を印加したり基板温度を高くしたりしても、ターゲットの温度上昇は抑制される。したがって、上述の従来技術の(1)～(3)の問題が解決される。

【0021】第2の発明は、第1の発明において、鉛の酸化物のターゲットと、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物のターゲット、とを用い、前者のターゲットの個数が後者のターゲットの個数よりも少ないことを特徴としている。鉛の酸化物としては、代表的なものに PbO があり、このほかに、 Pb_2O 、 Pb_3O_4 、 Pb_2O_3 、 PbO_2 も使える。鉛とジルコニウムとチタンの酸化物のターゲットとしては、代表的なものにバルク状態のPZTがあり、このほかに、鉛とジルコニウムとチタンのうちの一つまたは二つの酸化物の複数種類が混合状態となっているものも使える。

【0022】本発明では、鉛の酸化物のターゲットのスパッタレートが他のターゲットのスパッタレートよりも非常に大きいことを考慮して、鉛の酸化物のターゲット

の個数を他のターゲットの個数よりも少なくしている。これにより、鉛の酸化物のターゲットに印加する電力をあまり小さくしなくて済み、かつ、他のターゲットに印加する電力もあまり小さくしなくて済み、再現性良く膜作製を行うことができる。このことは、後述の第4、第5の発明においても同様である。

【0023】第3の発明は、第2の発明において、鉛の酸化物のターゲットを1個と、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物のターゲットを3個用いることを特徴としている。例えば、PbOターゲット1個と、PZTターゲット3個を用いることができる。

【0024】第4の発明は、第1の発明において、鉛の酸化物のターゲットと、ジルコニウムの酸化物のターゲット及び鉛とジルコニウムの酸化物のターゲットのうちの少なくとも一種類と、チタンの酸化物のターゲット及び鉛とチタンの酸化物のターゲットのうちの少なくとも一種類、とを用い、鉛の酸化物のターゲットの個数が他のターゲットの個数の総和よりも少ないことを特徴としている。鉛の酸化物については第2の発明で述べた通りである。ジルコニウムの酸化物としては、 ZrO_2 が使える。鉛とジルコニウムの酸化物のターゲットとしては、 $PbZrO_3$ が使える。チタンの酸化物としては、 TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 を用いることができる。鉛とチタンの酸化物のターゲットとしては、 $PbTiO_3$ が使える。本発明の具体例としては、PbOターゲット1個と、 ZrO_2 ターゲット2個と、 TiO ターゲット2個とを用いる例や、PbOターゲット1個と、 $PbZrO_3$ ターゲット2個と、 $PbTiO_3$ ターゲット2個とを用いる例がある。

【0025】第5の発明は、第1の発明において、鉛の酸化物のターゲットと、ジルコニウムの酸化物のターゲット及び鉛とジルコニウムの酸化物のターゲットのうちの少なくとも一種類と、チタンの酸化物のターゲット及び鉛とチタンの酸化物のターゲットのうちの少なくとも一種類と、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物のターゲット、とを用い、鉛の酸化物のターゲットの個数が他のターゲットの個数の総和よりも少ないことを特徴としている。鉛の酸化物、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物については第2の発明で述べた通りである。ジルコニウムの酸化物、鉛とジルコニウムの酸化物、チタンの酸化物、鉛とチタンの酸化物については第4の発明で述べた通りである。本発明の例としては、PbOターゲット1個と、 ZrO_2 ターゲット1個と、 TiO ターゲット1個と、PZTターゲット2個とを用いることができる。

【0026】第6の発明は、第1の発明において、各ターゲットに印加する電力を制御することによって、ジルコニウムとチタンの和で規格化した鉛の基板入射原子束比を制御することを特徴としている。「ジルコニウムとチタンの和で規格化した鉛の基板入射原子束比」とは、単位時間当たりにジルコニウムとチタンとが基板に入射

する総量に対する、単位時間当たりに鉛が基板に入射する量の比率である。本発明では、各ターゲットに印加する電力を個別に制御することにより、ターゲット温度や経時変化の影響を受けずに、ターゲットから飛び出す鉛の量を制御できる。

【0027】第7の発明は、第6の発明において、チタンとジルコニウムの和で規格化した鉛の基板入射原子束比が1.5～10の範囲であることを特徴としている。なお、この発明は、基板に入射する時点での原子束比が1.5～10の範囲にあるものであって、膜中での、ジルコニウムとチタンの和で規格化した鉛の原子比は、通常は上述の値よりもかなり小さい。薄膜全体が所定の結晶構造のPZTになっていると仮定すれば、ジルコニウムとチタンの和で規格化した鉛の膜中の原子比は1.0である。本発明では、鉛の基板入射原子束比を1.5～10の範囲内に制御することによって、基板温度やスパッタリングガス圧力の条件とは独立の制御因子によって所定の組成の膜を得ることができる。

【0028】第8の発明は、第7の発明において、基板温度が450～800℃の範囲内で、スパッタリングガスの圧力が0.1～40Paの範囲内であることを特徴としている。スパッタリングガスとしては、アルゴンと酸素の混合ガスを用いる。本発明のように基板が高温の場合は、所定の膜組成比よりも過剰な量の鉛を基板に入射させることにより、基板への鉛の付着確率が小さいことを補償できる。これにより、従来のシングルターゲットスパッタリング法では再現性良く得られなかったPZTのペロブスカイト単相を容易に得ることができる。

【0029】第9の発明は、第1の発明において、チタンとジルコニウムの和で規格化した鉛の基板入射原子束比を制御することにより、パイロクロア単相、パイロクロア相とペロブスカイト相の混相、及びペロブスカイト単相のいずれかのPZT薄膜を作製することの特徴としている。作製されたPZT薄膜がどのような結晶構造であるかはX線回折測定により同定できる。結晶構造が違えば誘電率が異なるので、使用目的に応じて結晶構造を選択すればよい。

【0030】第10の発明は、第1の発明において、加熱源からの放射熱で基板を加熱することを特徴としている。PZT薄膜をas-grown状態で所定の結晶構造にするには高い基板温度が必要であり、そのためには放射熱による加熱方法が適している。

【0031】第11の発明は、第10の発明において、基板よりも放射熱を吸収しやすくして基板よりも熱伝導率の大きい膜を基板の表面または裏面に形成することを特徴としている。基板よりも放射熱を吸収しやすい膜を基板の表面または裏面に形成すると加熱源からの放射熱を吸収しやすくなり、基板加熱が効率的になる。基板の裏面から加熱する場合、基板の裏面に放射熱を吸収しやすい膜を形成すれば、当然に放射熱を吸収しやすくなる。

また、基板が加熱源からの光を透過しやすい材料（例えばS1）の場合には、基板の表面に放射熱を吸収しやすい膜を形成しても放射熱を吸収しやすくなる。そして、この放射熱を吸収しやすい材料が、基板よりも熱伝導率が大きければ、基板の温度分布が一様になり、形成されるPZT薄膜の均一性が良好になる。

【0032】第12の発明は、第10の発明において、基板と加熱源との間に、加熱源からの光が透過可能な汚染防止シールドを配置することを特徴としている。このような汚染防止シールドを配置すると、加熱源付近から飛来する汚染物質は汚染防止シールドに付着して、基板は汚染されない。汚染防止シールドが汚れてくると光の透過を妨げるようになるので、必要に応じて汚染防止シールドを交換する。

【0033】第13の発明は、これまで述べてきたような方法を実施するための装置に関する発明であって、基板上にPZT薄膜を作製するためのスパッタリング装置において、次の構成を備えている。

(イ) 鉛とチタンとジルコニウムの3元素のうちの少なくとも一つの酸化物からなる3個以上のターゲット。

(ロ) 各ターゲットに印加する電力を独立に制御できるようにした電源装置。

(ハ) 基板を加熱しながら、基板が各ターゲットに順に対向するように基板を移動させることのできる基板回転加熱機構。

【0034】基板回転加熱機構は、基板を加熱しながら基板を回転させるので基板を均一に加熱できる。また、基板を回転させることにより、基板が各ターゲットの正面を順に通過することになる。

【0035】第14の発明は、第13の発明において、前記基板回転加熱機構に、着脱可能な基板取付板を設け、この基板取付板に、加熱源からの光が透過可能な汚染防止シールドを着脱可能に取り付けたことを特徴としている。基板取付板自体に汚染防止シールドを取り付けることにより、基板交換の際に汚染防止シールドの汚れ具合を確認することができて、必要に応じて容易に汚染防止シールドの交換をすることができる。

【0036】

【実施例】図1は、本発明の方法を実施するための基板とターゲットの配置例を示すもので、(A)は平行平板型の配置を示す斜視図であり、(B)はカーセル型の配置を示す平面図である。

【0037】図1の(A)に示す平行平板型の配置では、複数のターゲット8と基板ホルダー2がほぼ平行に対向して、基板ホルダー2の回転軸が基板面に垂直になるように構成されている。この図では、基板ホルダー2に基板取付板4が4個取り付けられている。この基板取付板4にはPZT薄膜を堆積するための基板が取り付けられている。矢印6の方向に基板ホルダー2が回転し、基板が各ターゲット8の上方を順に通過して基板上に膜

が堆積する。

【0038】図1の(B)に示すカーセル型の配置では、複数のターゲット10が円筒状基板ホルダー12を包囲するように配置され、基板ホルダー12の回転軸が基板14の表面に平行になるように構成されている。カーセル型と平行平板型とはターゲットの配置や基板の配置が異なるが、PZT薄膜の作製に関しては、両配置とも利用できる。

【0039】図2は、本発明の方法を実施するためのカーセル型のスパッタリング装置の一実施例の平面断面図である。この装置は、直径4インチの4個のターゲット16、18、20、22を備えており、各ターゲットには整合回路24と高周波電源26が接続されている。基板ホルダー28は6個の基板30を取り付けることができ、回転可能であり、内部には加熱ランプ32を備えている。この加熱ランプ32により基板30を800℃まで加熱できる。基板30を取り出すときは、基板搬送機構34を用いて、真空容器36を大気にすることなく、基板30を外部に取り出すことができる。

【0040】スパッタリングガスとしてはArガスとO₂ガスの混合ガスを用い、マスフローメーター（図示せず）で流量制御しながらリング状パイプ38から真空容器36内に導入する。

【0041】基板としてはS1基板を用い、このS1基板上に熱酸化膜(SiO₂)を積層し、その上に、後述の白金(Pt)膜と上述の熱酸化膜との密着性を良くするためのチタン(Ti)膜を積層し、さらにその上に電極として白金膜を積層した。この基板を、以下、Pt/Ti/SiO₂/S1基板と呼ぶ。3個のターゲット16、18、20はバルク状態のPZTターゲットであり、残りの1個のターゲット22がPbOターゲットである。使用したPZTターゲットの組成は、Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃である。

【0042】次に、この装置を使用してPZT薄膜を作製する方法を説明する。真空容器36内を10⁻⁵Pa以下の真空状態にしてから、ArガスとO₂ガスの混合ガス(Ar+10%O₂)を、リング状パイプ38から導入し、マスフローメーターと主排気系メインバルブの調整により真空容器36内の圧力を4Paに保つ。3個のPZTターゲット16、18、20には300Wで一定の電力を投入し、1個のPbOターゲット22には0～450Wの電力を投入して膜中の鉛の量を制御する。このようにそれぞれの高周波電源によって各ターゲット独立に電力の投入を制御できる。基板ホルダー28を30rpmの速度で回転しながら、4個のターゲットを同時に放電して、6個の基板30上に膜を堆積した。以下に述べる実験例では、作製したPZT薄膜の厚さは800～1000nmである。

【0043】図3は、基板の温度を、室温、600℃、660℃、725℃として、堆積した膜の膜組成が

PbOターゲットの投入電力にどのように依存するかを示すグラフである。縦軸の $Pb/(Zr+Ti)$ 比は、膜中のチタンとジルコニウムの和で規格化した鉛の原子比を表す。 $Zr/(Zr+Ti)$ 比は、チタンとジルコニウムの和で規格化したジルコニウムの原子比を表す。膜の組成比を測定するには、スタンダード法によるEDX組成分析法を用いた。その際の標準試料としてはPb、Zr、Ti金属を用いた。 $Zr/(Zr+Ti)$ 比は、基板温度及びPbOターゲット投入電力に影響されず、ターゲット組成と同じ0.5で一定である。 $Pb/(Zr+Ti)$ 比は、実験条件に依存して次のように変化する。室温で、かつ、PbOターゲットに投入する電力が0Wの場合、すなわち3個のPZTターゲットだけを用いた場合は、 $Pb/(Zr+Ti)$ 比が約1となり、膜組成はターゲット組成とほぼ等しくなる(図中ではターゲットの $Pb/(Zr+Ti)$ 比を破線で示してある)。しかし、基板温度を上昇させると $Pb/(Zr+Ti)$ 比は1より減少し、725℃では0である。PbOターゲットの電力を増大するにしたがって膜中の $Pb/(Zr+Ti)$ 比が大きくなり、室温では電力が450Wの場合、 $Pb/(Zr+Ti)$ 比が約1.0となる。基板温度を上昇させるとPbOターゲットの投入電力と膜中の鉛組成との関係は非線形になる。特に660℃以上では $Pb/(Zr+Ti)$ 比が約1になる領域が広い。これは、鉛の蒸気圧が高いので基板温度が高いと鉛の付着確率が下がるためと、ペロブスカイト構造が形成されると自己制御機構により $Pb/(Zr+Ti)$ 比が約1よりも過剰なPbは再蒸発させてしまうためである。このようにPbOターゲットの電力を制御することにより容易に膜中の鉛の組成比を制御できる。

【0044】なお、室温で成膜した膜はアモルファス構造であり、ペロブスカイト構造をas-grown膜で得るためには基板温度を高くする必要がある。本実施例では基板温度が600～800℃でペロブスカイト構造を得ている。図4に本実施例で得られた膜の代表的なX線回折パターンを示す。(A)はPbOターゲット投入電力が200Wで基板温度(Ts)が660℃の場合、(B)はPbOターゲット投入電力が450Wで基板温度(Ts)が725℃の場合である。いずれの回折パターンにおいても、ペロブスカイト構造のPZT結晶からの回折ピークが観測されている。いろいろな結晶格子面からの回折ピークが見られるので、得られたPZT膜は多結晶状態であることが分かる。PtやSiの回折ピークも見られるが、これらは基板材質からの回折線である。

【0045】図5は、3個のPZTターゲット(電力300W)のみで成膜した膜の組成の基板温度依存性を示すグラフである。 $Zr/(Zr+Ti)$ 比は0.5と不変であるが、 $Pb/(Zr+Ti)$ 比は600℃以上の高温で急激に減少し、725℃では $Pb/(Zr+Ti)$ 比が0になる。このようにPZTターゲットだけを

用いると、高基板温度において膜中の鉛が不足し、このような高基板温度では、TiOとZrTiOの混合状態となってしまうため、ペロブスカイト構造は得られない。

【0046】図6は、所定の膜組成を得るために必要な基板入射原子束比の温度依存性を示すグラフである。このグラフは、3個のPZTターゲットと1個のPbOターゲットを同時に放電した場合に、堆積した膜の $Pb/(Zr+Ti)$ 比が1となるのに必要なPbの基板入射原子束比と、堆積した膜の $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.5になるのに必要なZrの基板入射原子束比とを、いろいろな基板温度で求めたものである。Pbの原子束比とZrの原子束比は、ZrとTiの原子束の和で規格化されている。グラフから分かるように、必要となるZr原子束比は、基板温度の変化に対して不変であり、その値は、膜の $Zr/(Zr+Ti)$ 比と同じ値の0.5である。これに対して、 $Pb/(Zr+Ti)$ 比を1に保つのに必要となるPb原子束比は、基板温度が高くなるほど大きくする必要がある。

【0047】図6から明らかなように、基板温度が725℃のときは、Pbの基板入射原子束比は約4とすべきであり、基板温度が800℃のときは、Pbの基板入射原子束比は約1.0とすべきである。つまり、Pb($Zr_{0.5}Ti_{0.5}$)O₃ターゲットだけによって得られるPbの基板入射原子束比は1であるが、基板温度が800℃のときはこれの約1.0倍の原子束比を基板に入射することによって初めて $Pb/(Zr+Ti)$ 比が1の膜を得ることができることになる。そして、Pbの基板入射原子束比をこのように増加させるためにPbOターゲットを使用している。

【0048】図7は、膜中の鉛の量を制御した場合の膜の結晶構造のPb量依存性と基板温度依存性を示すグラフである。このグラフから分かることは、例えば、膜中の $Pb/(Zr+Ti)$ 比を1～1.2に制御した場合は、基板温度の増加と共に、アモルファス相、PbO+TiO構造、PbO+パイロクロア相、パイロクロア相、ペロブスカイト相と変化する。基板温度が600～725℃のときは、 $Pb/(Zr+Ti)$ 比が1～1.2のときにペロブスカイト相が成長するのに対して、 $Pb/(Zr+Ti)$ 比が1より小さいときはパイロクロア相やPbTiOなどになる。ペロブスカイト相、パイロクロア相、あるいはこれらの混相を得るためには基板温度は450℃以上が必要である。ペロブスカイト相の単相を得るためには、 $Pb/(Zr+Ti)$ 比が0.7以上で、かつ、基板温度が600～800℃が必要である。図8に得られた膜の誘電率を示す。誘電率は、膜中の $Pb/(Zr+Ti)$ 比に依存する。 $Pb/(Zr+Ti)$ 比が1付近で約800の誘電率を得ている。図9に本実施例で作製した代表的な強誘電体薄膜の履歴曲線(周波数10kHz)を示す。同図より本実施例で得た

膜が良好な強誘電性を示すことがわかる。その代表値は次の通りである。

膜厚： 850nm

誘電率： 780

自発分極： $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

残留分極： $19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

抗電界： $43 \text{ kV}/\text{cm}$

リーク電流： $10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$

($40 \text{ kV}/\text{cm}$ の電界を印加時)

【0049】このように、基板温度と膜中のPb量とを人工的に制御することにより、パイロクロア単相、パイロクロア相とペロブスカイト相の混相、ペロブスカイト相の単相等の結晶構造の膜を任意に得ることができる。

【0050】上述の実施例は、スパッタリングガスの圧力が4Paの場合について説明したが、それよりも圧力を上げた場合は、膜のPb/(Zr+Ti)比が1となるのに必要なPbの基板入射原子束比は、図6の場合よりも小さくなることが確かめられた。本発明の方法によるPZT薄膜の作製は、スパッタリングガスの圧力が0.1~40Paの範囲で有効である。

【0051】上述の実施例は、ターゲットの組み合わせとして、3個のPZTターゲットと1個のPbOターゲットの場合を説明したが、次のような組み合わせを用いても所望の結晶構造のPZT薄膜を得ることができる。

(1) PbO (1個) + ZrO₂ (2個) + TiO₂ (2個)

(2) PbO (1個) + PbZrO₃ (2個) + PbTiO₃ (2個)

(3) PbO (1個) + ZrO₂ (1個) + TiO₂ (1個) + PZT (2個)

これらの組み合わせを用いると、Zrを含むターゲットとTiを含むターゲットとで投入電力を独立に制御することによって、膜中でのZrとTiの比率を変えることもできる。

【0052】従来技術の項で述べた阿部等による2つのターゲットを用いた作製方法と、本発明による作製方法とを比較すると、本発明ではスパッタ圧力及び基板温度の広い成膜条件で、ペロブスカイトの単相膜を作製することができる。また、実用的な観点からも、PZTターゲット、PbOターゲット各1個の場合に比べて、投入電力の総和を大きくでき、スパッタレートを稼ぐことができる。これにより、一度に多数の基板に成膜でき、膜作製の生産性をあげることができる。

【0053】本発明の方法においては、基板を高温度まで加熱するので、基板加熱機構が非常に重要になる。以下に、基板回転加熱機構を説明する。図10の(A)は、基板回転加熱機構の基板取付板の付近を拡大した側面断面図である。基板ホルダー28には基板取付板40が着脱可能に取り付けられている。基板取付板40には基板30が爪42により取り付けられている。基板30の前

方にはターゲット16が対向した状態で配置されている。基板ホルダー28が回転することにより基板30は各ターゲットの前方を移動するようになっている。基板30は、基板ホルダー内部の加熱ランプ32(図2参照)で発生する光線44により裏面から加熱される。基板を交換する場合には、基板搬送機構34(図2参照)で基板取付板40をつかんで基板ホルダー28から基板取付板40を取り外す。そして、基板取付板40を大気に取り出してから、基板30を取り外し、基板取付板40に新しい基板を取り付ける。

【0054】図10の(B)は、基板取付板40に、赤外線を透過する汚染防止シールド46を着脱可能に取り付けた例である。その他の点は(A)と同じである。汚染防止シールド46の材質はパイレックスガラスである。このようにすると、加熱ランプ付近から飛来する汚染物質が基板30の裏面に付着するのを防ぐことができる。基板取付板40を大気に取り出したときには、汚染防止シールド46も同時に取り出されるので、このときに汚染防止シールド46の汚れ具合を確認できる。そして、汚れているときには汚染防止シールド46を交換することができる。

【0055】図11は、PZT薄膜の作製に用いた基板の正面断面図である。(A)は、直径が3インチのSi基板48上に熱酸化膜(SiO₂)50を積層したものであり、Si基板48の厚みは約500μm、熱酸化膜50の厚みは約200nmである。(B)は(A)の基板にさらにチタン膜52と白金膜54を積層したものであり、チタン膜52の厚みは約50nm、白金膜54の厚みは約500nmである。

【0056】図12は、図10の基板加熱機構と図11の基板とを用いた場合の基板ホルダー内部の温度と基板温度とを比較して示したグラフである。このグラフから明らかなように、Pt/Ti/SiO₂/Si基板は基板ホルダー内部の温度とほぼ等しいが、SiO₂/Si基板は基板ホルダー内部との温度差が大きい。

【0057】図13は、SiO₂/Si基板上に作製されたPZT薄膜の基板面内の組成比分布を示すグラフであり、図14は、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上に作製されたPZT薄膜の基板面内の組成比分布を示すグラフである。どちらのグラフも基板温度を725℃にして膜を作製した。この二つのグラフを比較すると、直径7cm以内の領域において、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上でのPb/(Zr+Ti)比の分布均一性が±4%であって非常に小さいのに対して、SiO₂/Si基板上でのPb/(Zr+Ti)比の分布均一性は±20%もありPt/Ti/SiO₂/Si基板のものより劣る。この違いは、基板表面のPt膜の有無による。Si基板は、加熱ランプからの光を透過しやすいが、基板の表面にPt膜を形成することにより、加熱ランプからの光を吸収しやすくして基板加熱を効率的にしている。

また、このPt膜はSi基板よりも熱伝導率が大いので、Pt膜を形成することにより基板内の温度分布が均一になる。この温度分布の均一性が組成比分布の均一性に寄与している。さらに、Ptは高融点で低蒸気圧なので、基板を高温に加熱しても問題がない。なお、高融点で、低蒸気圧で、基板よりも光吸収性が良くて高熱伝導率の材質の膜であれば、Pt以外の膜でも、基板表面に形成して同様に効果がある。あるいは基板の裏面にだけ同様の膜を形成してもよい。例えば基板の裏面にカーボン膜を形成した場合も図14と同様な効果を得た。

【0058】

【発明の効果】本発明は、鉛とチタンとジルコニウムの3元素のうちの少なくとも一つの酸化物からなるターゲットを3個以上用いることにより、膜中の鉛の量を、各ターゲットに投入する電力を制御することにより、容易にかつ精密に制御できる。

【0059】基板に入射する鉛の量として、チタンとジルコニウムの和で規格化した鉛の入射原子束比を1.5～10の範囲にすることにより、基板温度やスパッタリングガス圧力の条件とは独立に、鉛の入射原子束比を制御して、所定の組成で所定の結晶構造の膜を得ることができる。

【0060】高基板温度において膜組成よりも過剰な鉛を基板に入射させることにより、従来のシングルターゲットスパッタリング法で再現性良く得られなかったPZT薄膜のペロブスカイト単相を容易に得ることができる。

【0061】基板回転加熱機構を用いることにより、基板を回転しながら裏面から基板を放射加熱しているの
で、均一に基板を加熱できる。また、汚染防止シールドを基板取付板に着脱可能に取り付けることにより、高基板温度時に発生する汚染物質が基板の裏面に付着するのを防止するとともに、汚染防止シールドの交換を容易にする。

【0062】基板よりも放射熱を吸収しやすくて基板よりも熱伝導率の大きい膜を基板の表面または裏面に形成することによって、基板ホルダー内部と基板自身との温

度差を少なくしながら高温まで効率よく加熱ができ、基板全面の温度分布を均一にして基板面内の組成比分布を均一にできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施するための基板とターゲットの配置例の2種類の形式を示す斜視図と平面図である。

【図2】本発明の方法を実施するためのスパッタリング装置の一実施例の平面断面図である。

【図3】膜組成のPbOターゲット投入電力依存性を示すグラフである。

【図4】代表的なX線回折パターンを示すグラフである。

【図5】膜組成の基板温度依存性を示すグラフである。

【図6】所定の膜組成比を得るために必要な基板入射原子束比の温度依存性を示すグラフである。

【図7】基板温度及びPb量と結晶構造との関係を示すグラフである。

【図8】膜の誘電率のPb量依存性を示すグラフである。

【図9】得られた代表的な強誘電体の履歴曲線である。

【図10】基板取付板の付近の拡大側面断面図である。

【図11】基板の正面断面図である。

【図12】基板加熱時の基板温度を比較したグラフである。

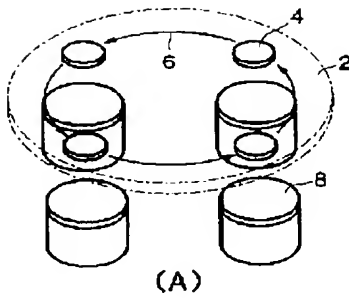
【図13】膜組成の基板面内分布を示すグラフである。

【図14】膜組成の基板面内分布を示す別のグラフである。

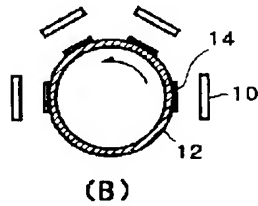
【符号の説明】

- 16、18、20、22…ターゲット
- 26…高周波電源
- 28…基板ホルダー
- 30…基板
- 32…加熱ランプ
- 40…基板取付板
- 46…汚染防止シールド

【図1】

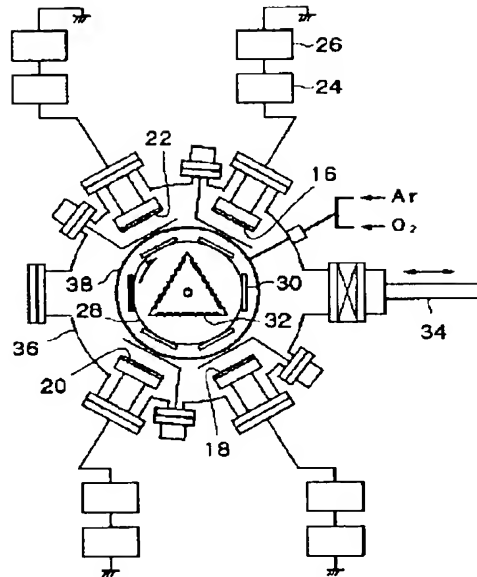


(A)



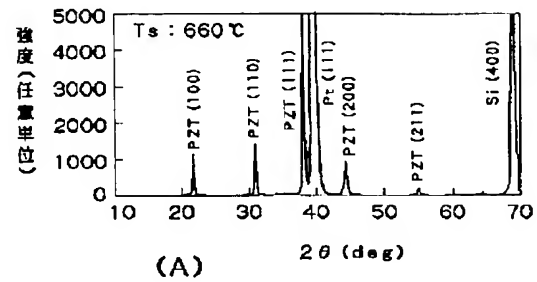
(B)

【図2】



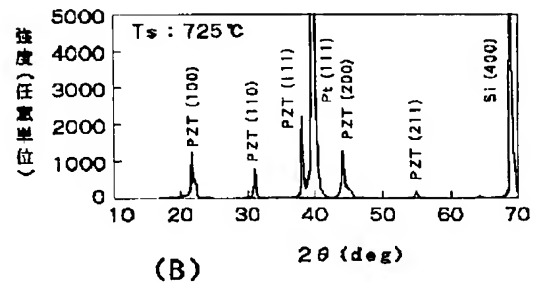
【図4】

PbO ターゲット投入電力：200W



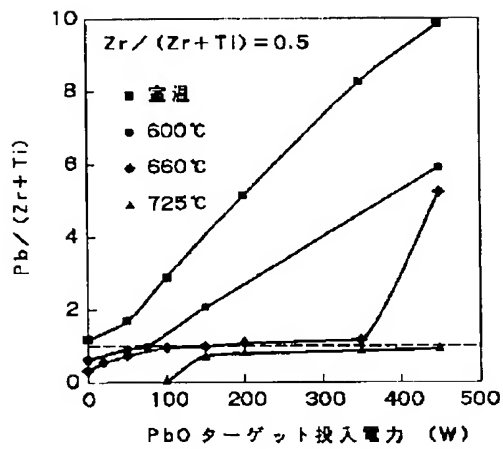
(A)

PbO ターゲット投入電力：450W

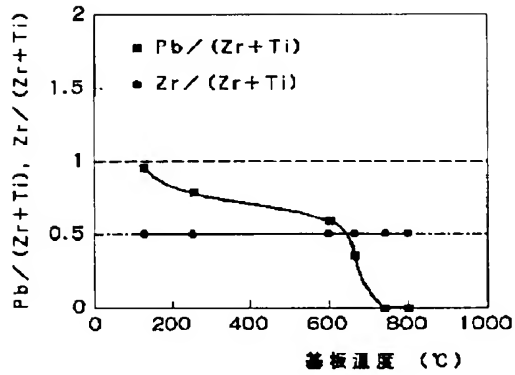


(B)

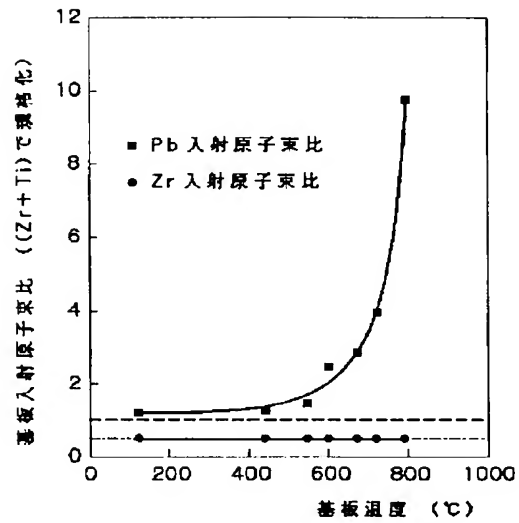
【図3】



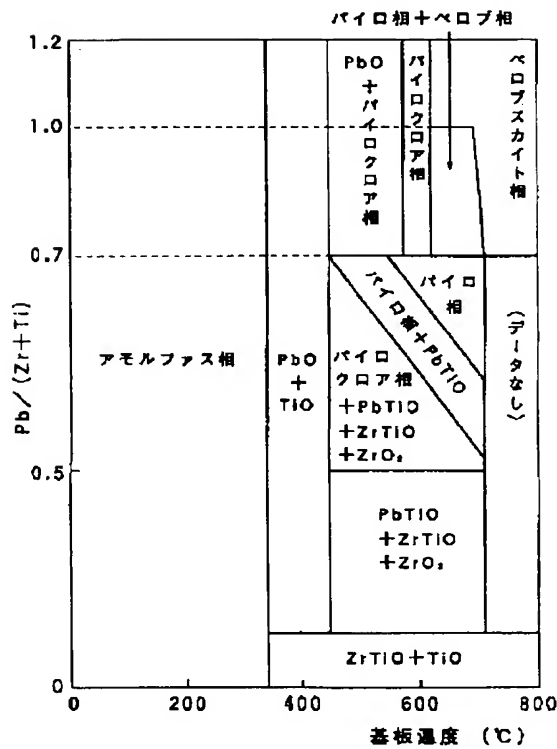
【図5】



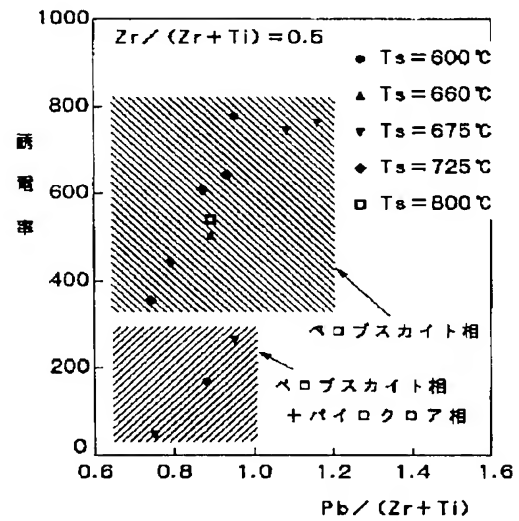
【図6】



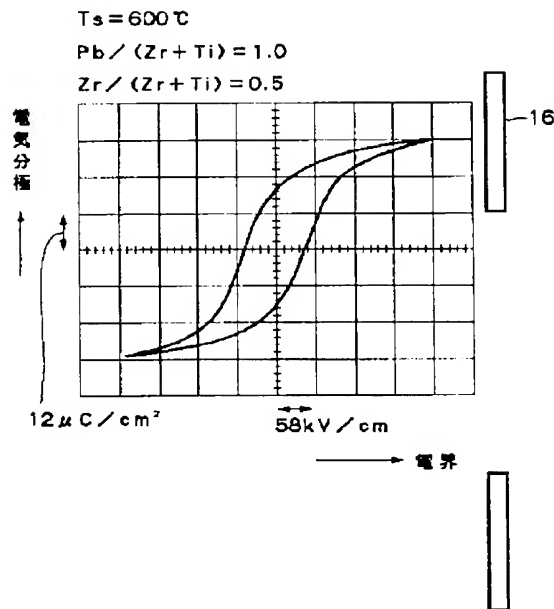
【図7】



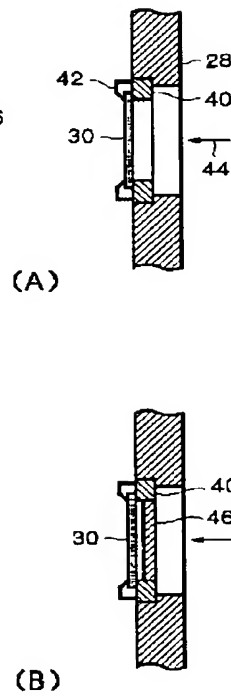
【図8】



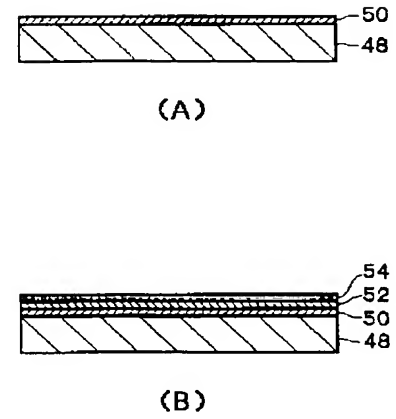
【図9】



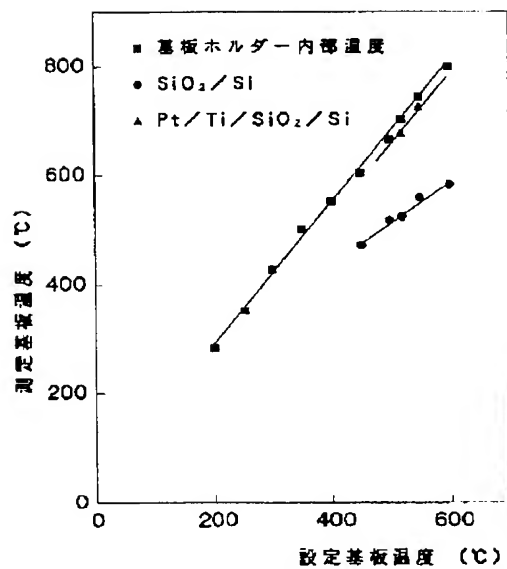
【図10】



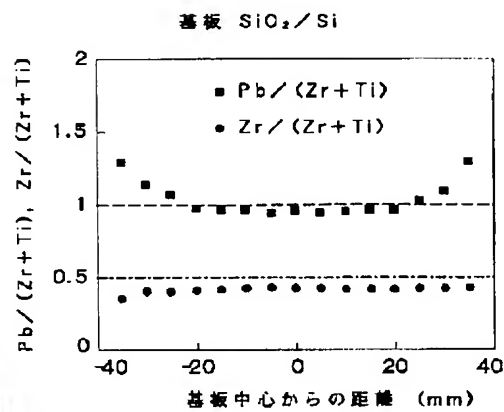
【図11】



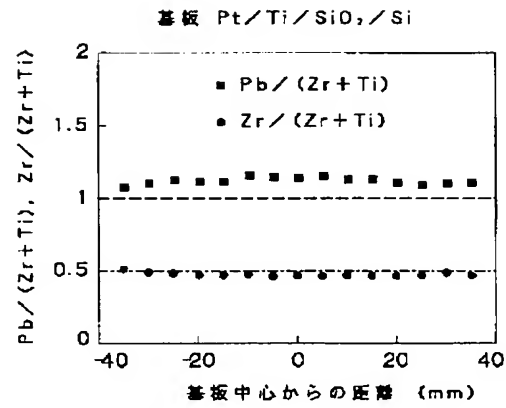
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 佐久間 敏幸
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 宮坂 洋一
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内